



(特許法第38条ただし書)
の規定による特許出願
昭和49年10月9日

特許庁長官 斎藤英雄

1発明の名称複極式電解槽

2特許請求の範囲に記載された発明の数 3

3発明者

住所 東京都千代田区有楽町1丁目12番地1
旭化成工業株式会社内

氏名 佐古真蔵 (ほか3名)

4特許出願人

住所 大阪市北区堂島浜通1丁目25番地ノ1

名称 (003)旭化成工業株式会社

代表者 宮崎輝

5代理人 甲100

住所 東京都千代田区有楽町1丁目5番地

有楽町ビル406号室 電話(212)7830番

氏名 (5930)弁理士三宅正夫

6添付書類の目録

- | | | |
|-------------|------------------------|--------|
| (1) 明細書 | 1通 | 方
書 |
| (2) 図面 | 1通 (正式図面は追つて補充いたしました。) | 方
書 |
| (3) 願書副本 | 1通 | |
| (4) 委任状 | 1通 (追つて補充いたしました。) | 方
書 |
| (5) 出願審査請求書 | 1通 | |

明細書の添付(内容に変更なし)

明細書

1発明の名称

複極式電解槽

2特許請求の範囲

- (1) チタニウム板と鉄板とを爆発圧着した隔壁により陽極室と陰極室とを区分し、チタニウム母材上に白金族金属酸化物を被覆した陽極を隔壁のチタニウムと電気的に接続し、鉄製陰極を隔壁の鉄と電気的に接続させた複極式電解槽。
- (2) チタニウム板と鉄板とを爆発圧着した隔壁により陽極室と陰極室とを区分し、チタニウム母材上に白金族金属酸化物を被覆した陽極を隔壁のチタニウムとの間に空間をもつ様に電気的に接続し、鉄製陰極を隔壁の鉄と空間をもつ様に電気的に接続した複極式電解槽。
- (3) チタニウム板と鉄板とを爆発圧着した隔壁により陽極室と陰極室とを区分し、チタニウム母材上に白金族金属酸化物を被覆した陽極を隔壁のチタニウムと電気的に接続し、かつ、鉄製陰極を隔壁の鉄と電気的に接続させた複極式電解槽を多枚

19 国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-43377

⑬公開日 昭51.(1976)4.14

⑭特願昭 4P-1166P5

⑮出願日 昭49.(1974)10.9

審査請求 有 (全7頁)

序内整理番号

7268 4A

7268 4A

⑯日本分類

13(7)D12
15 F21D.121

⑰Int.Cl²

C25B P/0011
C25B 1/46

直列に配列し、相隣る電槽の陽極室と陰極室との間に陽イオン交換膜を存在させた電解槽。

3発明の詳細な説明

本発明は、チタニウム板と鉄板とを爆発圧着した隔壁により陽極室と陰極室とを区分し、チタニウム母材上に白金族金属酸化物を被覆した陽極を、隔壁のチタニウムと電気的に接続し、鉄製陰極を隔壁の鉄と電気的に接続させた複極式電解槽に関するものである。又、本発明はチタニウム板と鉄板とを爆発圧着した隔壁により陽極室と陰極室とを区分し、チタニウム母材上に白金族金属酸化物を被覆した陽極を、隔壁のチタニウムとの間に空間をもつ様に電気的に接続し、鉄製陰極を隔壁の鉄と空間をもつ様に電気的に接続した複極式電解槽に関するものである。又、本発明はチタニウム板と鉄板とを爆発圧着した隔壁により陽極室と陰極室とを区分し、チタニウム母材上に白金族金属酸化物を被覆した陽極を、隔壁のチタニウムと電気的に接続し、鉄製陰極を隔壁の鉄と電気的に接続させた複極式電解槽を多枚直列に配列し、相隣

る電極の陽極室と陰極室間に陽イオン交換膜を存在させた電解槽に関するものである。

従来、陰極室と陽極室の間を、塩化ビニール、耐熱塩化ビニール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ゴム等の耐蝕性があり、かつ電気絶縁性のよいプラスチック及び又は、これらのプラスチックをライニングした鉄板等やコンクリートを隔壁とした複極式電解槽は数多く知られている。

しかし、プラスチック又はコンクリートのみで隔壁を作る時は、強度上の問題からどうしても隔壁を厚くせざるをえず、厚みの小さな小型の電解槽をつくることが出来ない。又、プラスチック上に鉄板等をライニングしたもので隔壁を作る時は安価にはなるが、一般に、プラスチックスライニングは剥離やすい欠点があるのみならず、特に、複極式電解槽構造を作るために、陰極と陽極を隔壁を介して直接に電気的に接続しようとすると、その接続部分が、ライニング面を貫通する。この貫通部分は特にライニングが剥離しやすく、又、

触性を示すが、還元雰囲気中ではよい耐蝕性を示さない。このために、金属チタニウムを陽極室中に露出することは出来ない。

これらの理由のために、チタニウムを複極式電解槽の隔壁として使用することは困難であつた。

本発明では、チタニウム板と鉄板を火薬の力で爆発圧着した板は、チタニウム板との間は完全に密着し、かつ、事实上、酸化被膜はなく、このため、チタニウムと鉄は電気的によく接触し、経済的に電気伝導性が変化することもないで、複極式電解槽において、陰極室と陽極室の間の隔壁として利用することが出来、従来にみられた困難を完全に解決するのみならず、鉄とチタニウムの接觸部の電位降下がほとんどなく、且つ高温で電解することが可能な電解槽を得ることが出来る。

従来、チタニウムを母材とした多孔板又は棒等の上に、酸化ルテニウムの如き白金族金属酸化物を被覆した陽極は公知である。しかし、チタニウム母材は、先述の如く、陰極又は陰極室の母材である鉄と熔接等で接着しようとしても不可能であ

る複雑な構造をなさざるをえない。又、一般に、電解液の電気伝導性を上げるために電解液温度は可及的に高く、たとえば80℃以上に保つことが好ましいが、プラスチックは特殊なものを除き、一般に、この様な高温に耐えることは出来ない。又、陽極室は一般に激しい酸化雰囲気に曝されるが、この様な雰囲気に耐え、かつ高温に耐えるプラスチックスは得ることが極めて困難である。

金属チタニウムは、かかる強い酸化雰囲気に耐え、かつ高温に耐えることはよく知られているが、金属チタニウムと鉄は、直接熔接することは不可能である。かつ、金属チタニウムは、酸化雰囲気中では容易に強い酸化被膜を形成し、この酸化被膜は非常によい電気絶縁性を有するために、例えば、金属チタニウムと鉄を、機械的にネジ止め等の方法により接続しようとしても、接続面に電気絶縁性被膜を生じ、電気的に絶縁状態となり、長期に安定な、複極式電解槽を製作することが出来ない。

又、金属チタニウムは酸化雰囲気中ではよい耐

り、又、接合部分に電気絶縁被膜を形成して、完全な電気的接続は不可能であつた。このためチタニウムを母材とした陽極は、複極式電解槽の陽極として用いることが困難であつた。又、陽極のチタニウム母材はアルカリに溶解するので、複極構造とした時、陰極室よりアルカリの侵入がない様な構造としなければならず、この意味でも白金族金属酸化物をチタニウム母材に盛布した陽極は複極式構造に利用するのに根本的不利があつた。

これに反し、本発明では、隔壁の陽極室側の面はチタニウムであるので、陽極の母材であるチタニウムと直接もしくは、チタニウム板、又は棒を介して、陽極を熔接することが出来るのみならず、陰極室側でも陰極と隔壁の鉄が相互に熔接出来るので、陽極と陰極の接合面で電気絶縁被膜が形成される恐れはない。

陽極は一般に、例えば多孔板又は棒、網等である。これらはチタニウム母材が高価であること、多孔板にすることにより陽極の裏面、側面なども大有効電極面として作用しうる、一般に、陽極では

塩素ガスや酸ガスの如きの発生をともなりるので、多孔板、棒、網等の如く孔が多くあいたものであれば、ガスが陽極の背後に抜け、電解電流がガスにより遮蔽されることを軽減しうるので、電解電圧が低くなる。

又、隔壁と陽極の間に空間を設けることが好ましい。空間が広いほど、陽極から発生したガスが陽極の背後に抜け、この中にガス相が混在するため陽極液が陽極室内外等で自然対流し、ガスの分離がよくなり、その結果、電解電圧を下げることが出来る。

陽極と隔壁の間は空間を有し、かつ、電気的に接続するためには、隔壁のチタニウム面と陽極のチタニウム母材とは直接もしくはチタニウム板、又はチタニウム棒等の支持物を介して接続される。

特に、支持物のチタニウム板に縦に配直すると隔壁の補強にもなり、ガス相の混在する上記効果を阻害することにもならないので好ましい。

苛性ソーダの製造の時の如く、陰極から水素ガス等のガスを生成する時も陰極は陽極の時とほぼ

本発明でいう爆発圧着とは、チタニウム板と鉄板とを火薬の爆発の力をを利用して圧着したものといい、これを更に、冷時又は熱時などに圧延等の加工したものと含む。一般に、熱間圧延したものの方が、薄いチタニウム板を熔接出来、且つ、平面度もよく、安価であるので優れている。

本発明でいう多孔板⁵は、多数の孔をあけたものの他に、エキスパンドメタル等の状態を含む。製作の容易さ、安価であることからエキスパンドメタルが好ましい。

本発明でいう白金族金属の酸化物で被覆した電極とは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金等の白金族金属の酸化物を被覆中に含むものをいう。

これらの白金族金属酸化物のみで被覆されたものその他に、例えば、白金族金属酸化物と酸化チタニウム、酸化シリコニアム、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化鋼等の如き、白金族金属酸化物以外の金属酸化物との混合物、又は固溶体で被覆されたものも含み、又、白金族金属が嵌入してい

向陳の理由により、陰極は多孔板、棒、網等が例えれば用いられ、陰極隔壁の間に空間をもち、かつ、電気的に接続されているのが好ましい。

かくして、陰極から発生するガスにより電解電流が遮蔽されて、電解電圧が上昇するのを防止し得る。

上記の如き、単位の電解槽はフィルタープレスの如く多数直列に配置されて、複数式電解槽に組立てられ使用される。陽イオン交換膜は単位槽の間に介在させて、陰極室と陽極室を区分するのに使用される。

本発明でいう隔壁に用いるチタニウム板及び陽極のチタニウム母材は、チタニウム金属のみのもの及びチタニウム合金を含む。

本発明でいう隔壁に用いる鉄板及び陰極の母材である鉄は、鉄のみの場合のほか、ニッケル、クロム、モリブデン、炭素などを含む合金も含まれる。又、ニッケル又はロダンニッケル等をメッキして耐蝕性を向上したり、水素過電圧を低下せしめる等の物質も含まれる。

てもよい。又、白金族金属をチタニウムにメッキしてなる陽極でもよい。

複数の電解室をもつ複数式電解槽は、前記の単位の電解槽と隔壁とを交互に多数直列に配置し、液の漏洩のないように組み立てられる。かくて、陽極室と陰極室とが交互に並んだ電解槽を得るが、各陽極室には並列に陽極液を給排液しうる構造をもち、各陰極室にも並列に陰極液を給排液しうる構造をもつ。かかる電解槽の両端に直流電圧をかけると電流は直列に流れる。

本発明における陽イオン交換膜とは、例えば、スルホン酸型、カルボン酸型、磷酸型等のイオン交換基をもつ弾性樹脂膜、ステレン-シビニルベンゼン系の如き架橋構造をもつ炭化水素樹脂を母体とする陽イオン交換膜等をいう。

本発明の説明を簡明にするために、図面に基いて以下に説明を行う。しかし、本発明は図面のみに限定されるものではない。

チタニウム板1と鉄板2とを爆発圧着した隔壁3とエキスパンドしたチタニウム板上に白金族金

酸化物で被覆された陽極 4 と隔壁のチタニウム面との間に縦に配列されたチタニウム板 5 を介して接着されている。かつ空間が形成されていて陽極室 6 となつてゐる。

エキスパンドした鉄板により作られた陰極 7 は隔壁の鉄板 2 の面との間に縦に配列された鉄板 8 を介して接着されていて、陰極室 9 の空間が形成されている。

陽極室 6 と陰極室 9 の周辺は鉄枠 10 である。鉄枠の陽極液に接する面はチタニウムによりライニング 11 されている。鉄枠 10 と隔壁の鉄面の周辺は接着されている。チタニウムのライニング 11 と隔壁のチタニウム面 1 の周辺も接着されている。かくて、陽極室と陰極室とは完全に隔離されている。

陽極室にはチタニウム製の陽極液の給液ノズル 12 及び排液ノズル 13 がついている。陰極室には鉄製の陰極液の給液ノズル 14 及び排液ノズル 15 がついている。鉄枠 10 には液シールのためのオーリング溝 16 を設けてもよいし、設けなくて

よい。

陽イオン交換膜 17 は陰極 7 と陽極 4 との間に隔膜としてはさまれる。鉄枠 10 と陽イオン交換膜 17 との間には、電間距離調整のため、及びまたは、電気絶縁のため、パッキン 18 を設けてもよいし、設けなくてもよい。

陰極室及び陽極室内には、ガスによる溶液の攪拌効果をよくするための整流板(図示していない)を設けてもよいし、設けなくてもよい。

陰極室及び陽極室の頂部にガスと液を分離するためのヘッダー(図示していない)を設けてもよいし、設けなくてもよい。

かかる単位電解槽を多数配列し、単位槽間に陽イオン交換膜をはさむ。両端には陽極室のみを有し、且つ、電流を流すための端子をもつ電解槽 19 と、この反対側の端に陰極室のみを有し、かつ電流を流すための端子をもつ電解槽 20 を配置して、液が漏洩せぬように組み立てて、複数式電解槽を得る。

組み立ての便宜のための単位電解槽の鉄枠 10

の両側には腕 21 を設け、これをサイドバーを有するプレス台 22 の上にのせる。

かかる複数式電解槽は種々の用途に使用しうるが、例えば、陽極液として食塩水、陰極液として苛性ソーダ水溶液を給液し、塩素ガス、水素ガス、苛性ソーダを製造する時などに重めて適している。

実施例 1

四面に示した如き電解槽に於て、チタニウム板 5 と鉄板を爆発圧着し、熱間圧延することにより、チタニウム 1 は厚さ 1 ミリ、鉄 2 は厚さ 9 ミリで縦 1.2 ミリ、横 2.4 ミリの隔壁 3 を用いた。厚さ 1.5 ミリのチタニウム板をエキスパンドして、開孔率 60 % を有する多孔板上に、酸化ルテニウム 6.0 モル %、酸化チタニウム 3.0 モル %、酸化ジルコニア 1.0 モル % よりなる固溶体で厚さ 5 ミクロンの被覆を有する陽極 4 を用いた。

陽極 4 と隔壁のチタニウム 1 との間に 2.5 ミリの陽極室の空間 6 をもうけるため、1.0 ミリ間隔で厚さ 4 ミリ、巾 2.5 ミリ、長さ約 1.2 ミリのチタニウム板 5 を配した。このチタニウム板は垂直方向に配備

し、ガスによる攪拌効果を阻害しないようにするとともに、チタニウム板には約 1.0 ミリの直徑の穴を 10 ケあけ、左右の板の端部もよく行われるようにした。このチタニウム板 5 と隔壁のチタニウム 1 と陽極 4 のチタニウム母材はお互いに密接により接続され、電気抵抗は出来るだけ少くした。

陰極 7 として厚さ 1.6 ミリの鉄板をエキスパンドして開孔率 60 % の多孔板を用いた。

陰極 7 と隔壁の鉄 2 との間に 4.5 ミリの陰極室の空間 9 をもうけるために、1.0 ミリ間隔で、厚さ 6 ミリ、巾 4.5 ミリ、長さ約 1.2 ミリで、直徑 1.0 ミリの孔 10 ケを有する鉄板 8 が垂直方向に配列されている。陰極 7 と鉄板 8 と隔壁の鉄 2 とはお互いに接続されて電気抵抗は可及的少くされている。

隔壁 3 の周辺には厚さ 1.6 ミリの鉄枠があり、陽極液に接する面は厚さ 2 ミリのチタニウム板 11 でライニングされている。

厚さ 2 ミリのエチレン-プロピレンゴムパッキン 18 により陰極 7 と陽極 4 との間の間隔は約 2 ミリに保たれた。

陽イオン交換膜 17 とし、スルホン酸型の
弗累樹脂を母体としたもので弗累樹脂の布で補強
されたものを用いた。

このような電解槽を 8 口槽と、両端に陰極室のみを有する電解槽 20 と、陽極室のみを有する電解槽 19 とを配し、サイドバーを有するプレス台 22 の上にのせてプレスし、複種式電解槽を組み立てた。

各陽極室の給液ノズル 12 には陽極液タンクより配管にて並列に食塩水が給液され、排液ノズル 13 からはやはり並列に 2.5 規定の食塩水よりもなる陽極液及び塩素ガスが排出されて陽極液タンクに戻された。

各陰極室の給液ノズル 14 には陰極液タンクより配管にて並列に苛性ソーダ水溶液が給液され、排液ノズル 15 よりは 20 番量の苛性ソーダ水溶液と水素ガスが排出され陰極液タンクに戻された。

このような複種式電解槽に、電解温度 9.2 ℃で 14000 アンペアの直流電流を通したが、一槽

当りの電圧は 3.6 ボルトにすぎなかつた。又、隔壁 3 を介して陰極 7 と陽極 4 との電位降下はわずかに数ミリボルトにすぎず、爆発圧着した隔壁を有する構造の利点が明らかであつた。

参考例 1

厚さ 4.0 毫の耐熱塩化ビニール板を隔壁としたものについて述べる。

陰極、陽極とも実施例 1 と同一のものであり、やはりチタニウム板 5 に相当するものを 1.0 毫間隔に配し、このチタニウム板 5 の間に電流を分配するために厚さ 1.0 毫、巾 1.5 毫のチタニウム板を水平方向に隔壁にそつて配した。この板に熔接された直径 1.0 毫のチタニウム導線を耐熱塩化ビニールの隔壁に貫通させた。隔壁側も同一の構造をもたせ、両者は耐熱塩化ビニールの貫通部でネジ止めの構造により接続した。

陰極室の大きさ、陽極室の大きさ、陽イオン交換膜、陽極液濃度、陰極液濃度等は実施例 1 と同一に保つたにもかかわらず、14000 アンペアを通そうとすると、隔壁を介しての陰極と陽極と

の電圧降下は約 200 ミリボルトにも及び、電解温度 7.0 ℃で、耐熱塩化ビニールの貫通部に於いて、発熱のため耐熱塩化ビニールが溶融する現象がみられた。このため電解を続行することが出来なかつたのみならず、電解温度を上げられないために電解電圧も一槽当たり 4.7 ボルトにもなつた。このように、耐熱塩化ビニールを隔壁とした電解槽では大電流を流すことができないばかりか、電解温度を充分上げることが出来ないので、電解電圧も下げることが出来ず、大型の電解槽を製作しなかつた。

実施例 2

チタニウム板と鉄板とを爆発圧着した隔壁を用いてはいるが、板状の電極形状をもち、且つ、電極の背後に空間を有しない複種式電解槽について述べる。

実施例 1 と同様にチタニウム板と鉄板を爆発圧着し、熱間圧延し、チタニウム 1 は厚さ 1 毫、鉄 2 は厚さ 9 毫で、縦 1.2 m、横 2.4 m の隔壁を用いた。

しかし、隔壁のチタニウム 1 の表面に直接、実施例 1 と同様の酸化ルテニウム 6.0 モル%、酸化チタニウム 3.0 モル%、酸化ジルコニア 1.0 モル%よりなる固溶体で厚さ 5 ミクロンの被覆を施した平板状の陽極を用いた。

陰極としても、隔壁の鉄をそのまま用いて、平板状の陰極とした。

陽イオン交換膜としては実施例 1 と同一のものを用いた。

陰極と陽イオン交換膜との間の間隔、陽極と陽イオン交換膜との間隔は、それぞれ 3.5 毫である。この理由は陽極室、陰極室へそれぞれ給排水するためのスリットや液の漏洩防止のためのパッキング等を設置せざるをえなかつたためである。

この電解槽を用い、実施例 1 と同様の陽極液濃度、陰極液濃度、陽極液量、陰極液量、電解温度等を維持して、電解した。この時生成する塩素ガス、水素ガス等により電流が遮断されるため、電流をわずか 2500 アンペアを通すとすでに一槽当たりの電解電圧は 3.6 ボルトに達した。

従つて、多孔板式の陰極形状をもち、電極と隔壁の間に空間をもつ電解槽構造の効果は明らかであつた。

実施例3.

実施例1と同一の電解槽に於いて陰極面を250
 $8/1$ の $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $508/1$ の $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 $458/1$ の硼酸浴中で $2\text{A}/\text{dm}^2$ で約10ミクロンの厚さにニッケルメンキをした。さらに 200
 $8/1$ の $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $308/1$ の $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、
 $208/1$ の硼酸、 $168/1$ のロダンアンモン浴中で $1\text{A}/\text{dm}^2$ で約15ミクロンの厚さにメツキをした。

この陰極は水素過電圧が低く、実施例1と同一の電解条件で電解した所、一槽当たりの電圧は3.5ボルトにすぎなかつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明電解槽の一例の断面図、

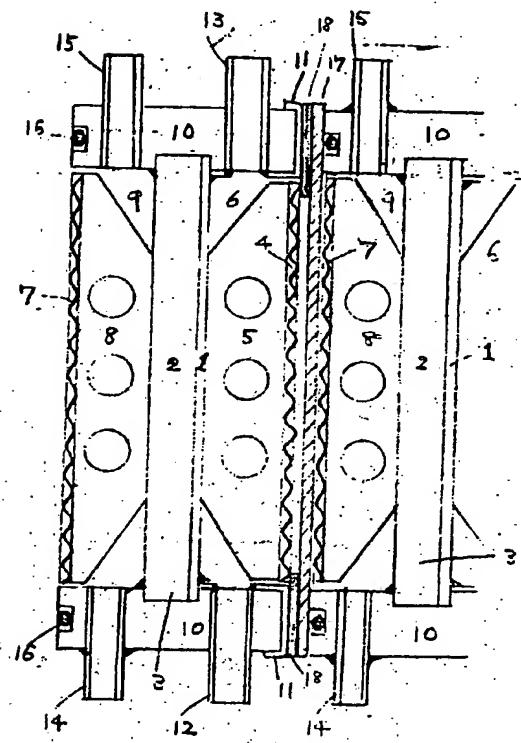
第2図は電解槽の陽極側面より見た見取図、

第3図は複数式電解槽の一例の組立図である。

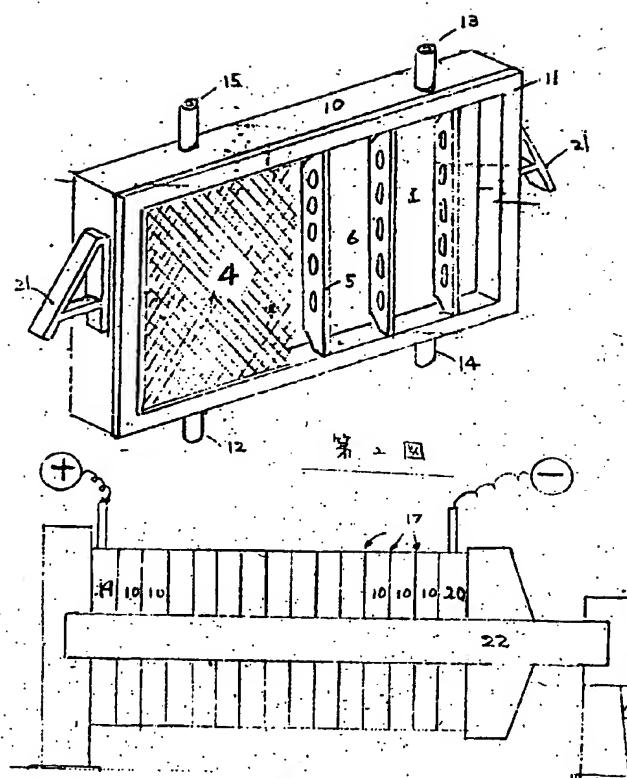
1…チタニウム板 2…鉄板

- | | |
|------------|--------|
| 3…隔壁 | 4…陽極 |
| 5…チタニウム板 | 6…陽極室 |
| 7…陰極 | 8…鉄板 |
| 9…陰極室 | 10…鉄格 |
| 17…陽イオン交換膜 | 19…電解槽 |
| 20…電解槽 | |

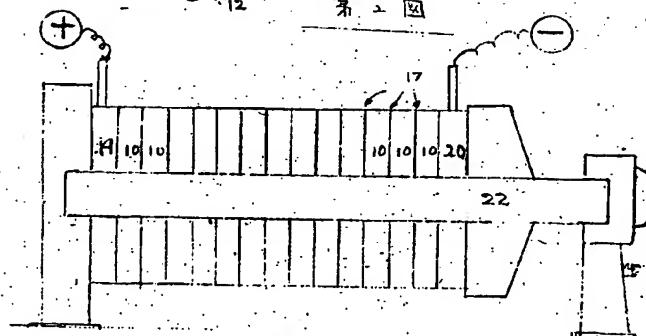
代理人 三名正夫



第1図



第2図



手 約 捕 正 書 (自 發)

日和 49 年 10 月 31 日

特許 序 論 文 等 篇 殿

1. 事件の表示
昭和 49 年 4 月 2 日 第 116695 号

- ## 2. 発明の名称

- 卷之三

本件との関係 特許出願人

住名 西 所称名 (003) 旭化成工業株式会社

4. 代 理 人 〒100
東京千代田区有楽町1丁目5番地
有楽町ビル406号室 電話(03)7650番
(5650) 弁護士 三宅 正夫 夫

5. 補正命令の日付 **自発**

- ## 6. 補正により増加する発明の数

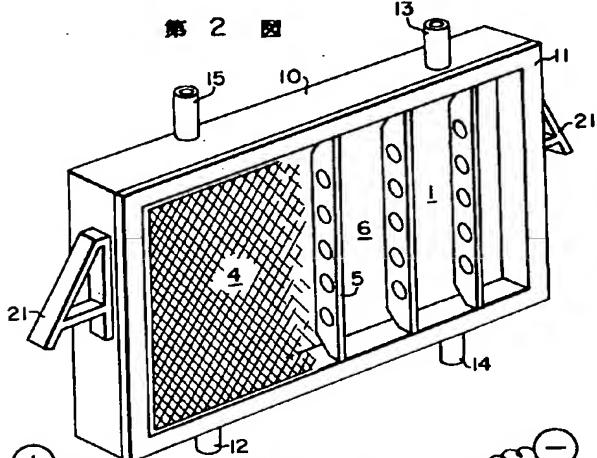
- ## 2. 稽正の対象 明細書、委任状及び圖面

- ## 8 稽正の内容

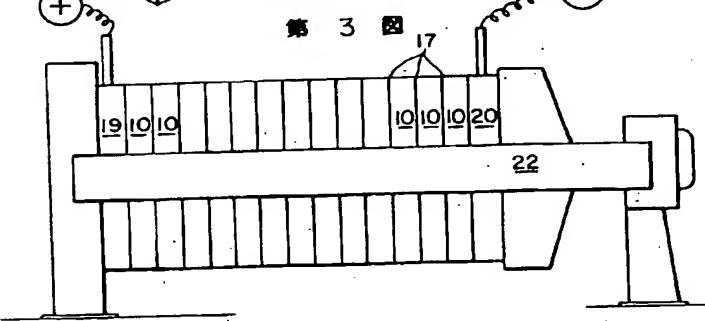
(1) 手書きを明細書をタイプ添書に補正した。
内容についての補正はない。

(2) 委任状、図面を別紙の通り補正する。

第 2 四



第3回



第一回

